

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-136947

(43) 公開日 平成9年(1997)5月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/78	N N E		C 0 8 G 63/78	N N E
63/16			63/16	
C 0 8 K 5/3412			C 0 8 K 5/3412	
C 0 8 L 67/02	K J Z		C 0 8 L 67/02	K J Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-299606

(22) 出願日 平成7年(1995)11月17日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 桜井 智徳

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 松村 俊一

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 城戸 伸明

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 高重合度脂肪族ポリエステル製造方法

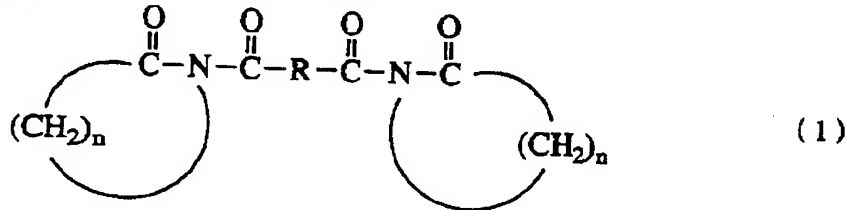
(57) 【要約】

【課題】 低重合度の脂肪族ポリエステルを迅速に高重合度化し、十分な機械特性、靱性を有する線状の高重合度ポリエステルを提供する。

【解決手段】 炭素原子数4～10の脂肪族ジカルボン酸成分と、炭素原子数2～6の脂肪族ジオール成分とから主としてなる還元粘度（フェノール／1，1，2，2-テトラクロロエタン混合溶媒（重量比6／4）中、濃度1．2 g／d l、温度35℃で測定）0．3以上で、かつC O O H末端基量40モル／10⁶ g以下の脂肪族ポリエステルに、N，N'-サクシニルビス-ε-カプロラクタム等の特定の化合物を下記式（2）を特定量添加し、重縮合触媒の存在下、減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下で溶融反応させることを特徴とする、還元粘度1．0以上の高重合度脂肪族ポリエステルの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素原子数4～10の脂肪族ジカルボン酸成分と、炭素原子数2～6の脂肪族ジオール成分とから主としてなる還元粘度（フェノール／1，1，2，2-テトラクロロエタン混合溶媒（重量比6／4）中、濃度1．2g／dl、温度35℃で測定）0．3以上で、かつCOOH末端基量40モル／10⁶g以下の脂肪族



（式（1）中、Rは炭素原子数2～8の2価の脂肪族残基、nは3～11の整数である。）

【数1】

$$0.25WX \leq 10^4 Y \leq 1.2WX$$

(2)

（式（2）中、Xは成分（B）添加前の脂肪族ポリエステル（A）のOH末端基量（モル／10⁶g）を表わす。Yは成分（B）の添加量（重量％／ポリマー）を表わす。Wは成分（B）の分子量を表わす。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高重合度脂肪族ポリエステル（A）の製造方法に関し、更に詳しくは実用上十分な強度を有し、線状で高重合度の脂肪族ポリエステルを製造する新規な方法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性ポリマーは一般に優れた成形性、機械特性を有し、繊維、フィルム、プラスチック等として各種用途に大量に使用されている。しかしながら、近年地球規模での環境問題の一つとしてプラスチック廃棄物が問題視され、自然環境下で分解する高分子材料の開発が要望されている。その中でも特に微生物によって分解されるプラスチックは、環境適合性に優れた機能性材料として大きな期待が寄せられている。

【0003】脂肪族系ポリエステルは従来から生分解性を有することが知られており、例えばポリ-3-ヒドロキシ酪酸エステル（PHB）、ポリε-カプロラクトン（PCL）、ポリ乳酸（PLA）、ポリグリコール酸（PGA）等を代表的なものとして挙げることができる。PHBは微生物により生産されるポリマーであり、生産性に乏しく工業的見地あるいはコスト的にみて汎用プラスチックに代替するには限界がある。PCLは合成ポリマーとして高重合度のものが得られるが、融点が60℃程度と低くその用途が著しく制限される。PLA、PGAおよびこれらの共重合体は生体吸収性縫合糸として使用されているが、通常ラクチド、グリコリドを一旦製造した後これを開環重合する方法で製造されているため高価であり、また生産性にも問題がある。

【0004】一方、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオー

ポリエステル（A）に、下記式（1）で示される化合物（B）を下記式（2）を満足する量添加し、重縮合触媒の存在下、減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下で熔融反応させることを特徴とする、還元粘度1．0以上の高重合度脂肪族ポリエステルの製造方法。

【化1】

ルから製造されるポリエステル、例えばポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート等は安価に製造でき、また土中で生分解されることが確認されているが、これらのポリマーは熱安定性が低く通常の熔融重合法では使用に耐えられる高重合度のポリマーを製造することは難しい。チタンオキシアセチルアセトネートやアルコキシチタン化合物を触媒として重合する方法（特開平5-70574号公報）が提案されているが、分子量は15,000程度でしかない。高真空下で長時間熔融重合することにより高重合度ポリマーを得る方法（特開平5-310898号公報）が提案されているが生産性が悪く重合度も不十分である。

【0005】そこでこれら脂肪族ポリエステルの分子量を向上させるため、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多官能イソシアネート化合物で処理する方法（特開平4-189822号公報、特開平7-33862号公報）、多官能酸無水物で処理する方法（特開平6-322091号公報、特開平7-53691号公報）、多官能エポキシ化合物で処理する方法（特開平7-53696号公報）が提案されている。多官能イソシアネートを用いる方法は確かに高重合度のポリマーを得ることができるが、生成するポリマー中にウレタン結合が生成するため耐光性、熱安定性が不十分となり、また生分解性が多少損なわれるなどポリマー物性上問題がある。また多官能酸無水物で処理する方法、多官能エポキシ化合物で処理する方法ではいわゆる増粘効果はあるが、反応によりそれぞれカルボン酸基、ヒドロキシル基が生成するため分岐構造が生成し、物性上好ましくない。更にジフェニルカーボネートで処理する方法（特開平7-53695号公報）が提案されているが、これによれば耐熱性、耐水性の低い脂肪族カーボネート結合が形成されるという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、通常

の熔融重合法では高重合度ポリマーを得ることが困難であった脂肪族ポリエステルの新規な高重合度化方法を提供することである。

【0007】本発明の他の目的は、より短時間で分岐構造を含まない高重合度の線状脂肪族ポリエステルを提供することである。

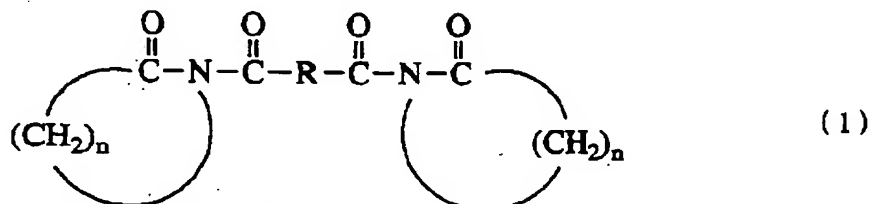
【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、炭素原子数4～10の脂肪族ジカルボン酸成分と、炭素原子数2～6の脂肪族ジオール成分とから主としてなる還元粘度（フェノール／1，1，2，2-テトラクロロエタ

ン混合溶媒（重量比6／4）中、濃度1．2g／dl、温度35℃で測定）0．3以上で、かつCOOH末端基量40モル／10⁶g以下の脂肪族ポリエステル（A）に、下記式（1）で示される化合物（B）を下記式（2）で示される量添加し、重縮合触媒の存在下、減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下で熔融反応させることを特徴とする、還元粘度1．0以上の高重合度脂肪族ポリエステルの製造方法である。

【0009】

【化2】



【0010】（式（1）中、Rは炭素原子数2～8の2価の脂肪族残基、nは3～11の整数である。）

【0011】

【数2】

$$0.25WX \leq 10^4 Y \leq 1.2WX \quad (2)$$

（式（2）中、Xは成分（B）添加前の脂肪族ポリエステル（A）のOH末端基量（モル／10⁶g）を表わす。Yは成分（B）の添加量（重量％／ポリマー）を表わす。Wは成分（B）の分子量を表わす。）

【0012】

【発明の実施の形態】以下本発明につき説明する。

【0013】本発明に用いる脂肪族ポリエステル（A）は、炭素原子数4～10の脂肪族ジカルボン酸成分と、炭素原子数2～6の脂肪族ジオール成分とから主としてなる。ここで炭素原子数4～10の脂肪族ジカルボン酸としては、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸等を挙げることができる。これら脂肪族ジカルボン酸成分はそのまま重合に使用してもよいし、その酸無水物を使用してもよいし、その低級アルキルエステル等のエステル形成性誘導体として使用してもよい。

【0014】炭素原子数2～6の脂肪族ジオール成分としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチレングリコール等を挙げることができる。

【0015】本発明に用いる脂肪族ポリエステルは上記の成分より主として構成されるが、上記以外の成分を一部含有していてもよい。該成分としては、例えばグリコール酸、乳酸、ε-オキシカプロン酸、ヒドロキシエトキシ酢酸、β-ヒドロキシ酪酸、β-ヒドロキシ吉草酸等を挙げることができる。これらは全繰り返し単位当たり好ましくは30モル％以下程度の割合で用いることができる。

【0016】本発明の方法は上記脂肪族ジカルボン酸成分と脂肪族ジオール成分とから主としてなる脂肪族ポリ

エステル（A）に、前記一般式（1）で表される化合物（B）を反応せしめるが、この際脂肪族ポリエステルの還元粘度は0．3以上とすることが必要である。ここで還元粘度はフェノール／1，1，2，2-テトラクロロエタン混合溶媒（重量比6／4）中、濃度1．2g／dl、温度35℃で測定した値である。還元粘度が0．3未満の場合、前記一般式（1）で表される化合物（B）を反応せしめた際の重合度の上昇が不十分となる。脂肪族ポリエステル（A）の還元粘度は好ましくは0．5以上、より好ましくは0．6以上であり、0．9以下程度が望ましい。

【0017】また上記脂肪族ポリエステル（A）はそのCOOH末端基量が40モル／10⁶g以下であることが必要である。COOH末端基量が40モル／10⁶gより多いと前記一般式（1）で表される化合物（B）と反応しうるOH末端基の量が相対的に少なくなり好ましくない。COOH末端基量は好ましくは30モル／10⁶g以下、より好ましくは20モル／10⁶g以下である。

【0018】脂肪族ポリエステル（A）は、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸無水物および脂肪族ジカルボン酸アルキルエステルから選ばれる化合物の少なくとも一種と、脂肪族ジオールとをエステル化あるいはエステル交換した後溶融重縮合せしめる従来公知の方法により製造することができる。

【0019】本発明において用いられる前記一般式

（1）で表される化合物（B）において、Rは炭素原子数2～8の2価の脂肪族残基を示し、具体的にはエチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、シクロヘキシレン等を挙げることがで

きる。m, nはそれぞれ3~11の整数、1は0又は1ある。該化合物は従来公知の方法で得ることができる。例えばジカルボン酸ジハロゲン化物と2モル倍量のラクタムとをアシル化反応させることにより容易に得られる。前記一般式(1)で表される化合物(B)としては具体的には、N, N'-サクシニルビス-ε-カプロラクタム、N, N'-グルタロイルビス-ε-カプロラクタム、N, N'-アジポイルビス-ε-カプロラクタム、N, N'-セバコイルビス-ε-カプロラクタム等

$$0.25WX \leq 10^4 Y \leq 1.2WX \quad (2)$$

式(2)中、Xは成分(B)添加前の脂肪族ポリエステル(OH末端基量(モル/10⁶g)、Yは成分(B)の添加量(重量%/ポリマー)、Wは成分(B)の分子量を示す。成分(B)の添加量Yが式(2)の範囲をはずれた場合には高重合度化の効果が不十分となり好まし

$$0.30WX \leq 10^4 Y \leq 1.0WX \quad (3)$$

$$0.35WX \leq 10^4 Y \leq 0.9WX \quad (4)$$

【0023】溶融反応は重縮合触媒の存在下、減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下で実施される。ここで重縮合触媒としては当該分野における従来公知のものを用いることができるが、例えば酸化アンチモン等のアンチモン化合物、酢酸錫、ジブチル錫オキシド等の錫化合物、テトラアルコキシチタネート等のチタン化合物、酢酸亜鉛等の亜鉛化合物、酢酸カルシウム等のカルシウム化合物、酢酸マンガン等のマンガン化合物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属化合物等が挙げられる。これら重縮合触媒の使用量は、用いるジカルボン酸成分に対して、大略0.001~0.1モル%程度が好ましく、0.005~0.05モル%程度がより好ましい。重縮合触媒は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとから脂肪族ポリエステル(A)を製造する際に使用した触媒をそのまま使用することが好ましく、その場合には前記一般式(1)で表される化合物(B)を添加反応する際に新たに追加する必要はない。

【0024】この溶融反応時には、前記一般式(1)で表される化合物(B)が揮散することなく、場合によっては成分(B)と脂肪族ポリエステル(A)の末端OH基との反応により生成する環状ラクタム化合物を反応系外に速やかに留去させることが好ましく、この点から適度な減圧下で溶融反応させることが好ましい場合もある。前記一般式(1)で表される化合物が、脂肪族ポリエステル(A)の末端OH基と開環反応を起こす場合はこの限りではなく不活性ガス雰囲気下でもよい。これらは用いる触媒に大きく依存し、例えばジブチル錫ジアセテートなどの錫化合物では前者の反応が、テトラアルコキシチタネートなどのチタン化合物では後者の反応が起りやすい。

【0025】反応温度は特に制限はないが、大略160~260℃程度が好ましく、180~250℃程度とすることがより好ましい。

の脂肪族ジカルボン酸ビスカプロラクタムを好ましく挙げることができる。

【0020】本発明の方法は上記脂肪族ポリエステル(A)に前記一般式(1)で表される化合物(B)を下記式(2)を満足する量添加し、減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下で溶融反応させることを特徴とする。

【0021】

【数3】

くない。成分(B)の添加量は下記式(3)を満足することが好ましく、下記式(4)を満足することがより好ましい。

【0022】

【数4】

【0026】反応時間は特に制限はなく、またこれは用いる脂肪族ポリエステルや前記一般式(1)で表される化合物の種類、反応温度によっても異なるが、大略5分~60分程度とすることが好ましく、10分~30分程度とすることがより好ましい。

【0027】本発明の製造方法によれば、重合度の低い脂肪族ポリエステルを高重合度化し、還元粘度1.0以上の脂肪族ポリエステルを容易に製造することができる。還元粘度が1.0未満の場合にはポリマーの機械強度、靱性が不十分となり使用範囲が大きく限定される。得られる脂肪族ポリエステルの還元粘度は好ましくは1.2以上、より好ましくは1.5以上である。

【0028】

【発明の効果】本発明の方法によれば、通常の溶融重合法では十分な機械特性を発現するに足る高重合度のポリマーを得ることが困難であった脂肪族ポリエステルが、迅速に高重合度化でき、かつ十分な機械特性、靱性を有する高重合度なポリマーとして得ることができる。また、かかるポリエステルは分岐構造を持たない線状に高重合度化されており、耐熱性が良好である。

【0029】かかる高重合度の線状脂肪族ポリエステルはこれらの特性を生かしてプラスチック、繊維、フィルム、シート等として有利に用いることができる。特に生分解性を生かした容器、包装材料、ディスプレイ材料他の各種用途として有用であり、その工業的意義は大きい。

【0030】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0031】実施例中「部」は「重量部」を意味する。

【0032】還元粘度(η_{sp}/C)はフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン混合溶媒(重量比6/4)中、濃度1.2g/dl、温度35℃で測定し

た。

【0033】COOH末端基量は、ポリマー100mgをクロロホルム10mlに室温で10分間溶解後ベンジルアルコール10mlを加えて、フェノールレッドを指示薬として0.1N水酸化ナトリウムベンジルアルコール溶液により滴定することにより求めた。

【0034】OH末端基量は、ポリマー14.5gを20mlの無水フタル酸のピリジン溶液（無水フタル酸21g/ピリジン300ml）中に溶解し、100℃で2時間反応させた後、未反応の無水フタル酸をフェノールフタレインを指示薬として0.2N水酸化ナトリウム水溶液で逆滴定することにより求めた。

【0035】ポリマーの融点（T_m）はDSCをもちいて10℃/分の昇温速度で測定した。

【0036】[実施例1]コハク酸ジメチル29.8部、エチレングリコール33部及びジブチル錫ジアセテート0.02部を精留塔を介して留出系を備えた反応容器に入れ、最終的に反応容器の内温が205℃になるまで徐々に加熱した。メタノールの留出が終了したところでエステル交換反応を止め、攪拌装置及び真空留出系を備えた反応容器に移し、常圧下窒素気流中230℃で25分、次いで同温度で20分かけて0.2mmHgの真空条件とし、同条件で更に120分間溶融反応させた。得られたポリマーは還元粘度0.54、COOH末端基量2（モル/10⁶g）、融点106.2℃であった。

【0037】上記方法により得られたポリマーに対し、常圧溶融状態でN,N'-サクシニルビス-ε-カプロラクタム0.6部を加え常圧下窒素気流中230℃で3分、次いで同温度で0.2mmHgの真空条件で15分

間溶融反応させた。反応後得られたポリマーは還元粘度1.34、融点103℃であった。

【0038】[実施例2]コハク酸ジメチル28.5部、エチレングリコール30.3部及びテトラブチルタネート0.02部を実施例1と同様の反応容器に入れ、最終的に反応容器の内温が200℃になるまで徐々に加熱した。メタノールの留出が終了したところでエステル交換反応を止め、実施例1と同様に重合反応を実施した（0.16mmHg150分間）。得られたポリマーは還元粘度0.80、COOH末端基量4（モル/10⁶g）、融点105.2℃であった。

【0039】上記方法により得られたポリマーに対し、常圧溶融状態でN,N'-サクシニルビス-ε-カプロラクタム0.62部を加え、常圧下窒素気流中230℃で3分、次いで同温度で0.2mmHgの真空条件で30分間溶融反応させた。反応後得られたポリマーは還元粘度3.60、融点99.8℃であった。

【0040】[実施例3]アジピン酸ジメチル35.8部、エチレングリコール30部及びジブチル錫ジアセテート0.02部を用いて実施例2と同様にプレポリマーを重合した（0.2mmHg170分間）得られたポリマーは還元粘度0.63、COOH末端基量5（モル/10⁶g）、融点50.5℃であった。

【0041】上記方法により得られたポリマーに対し、常圧溶融状態でN,N'-アジポイルジー-ε-カプロラクタム0.63部を加え、常圧下窒素気流中230℃で3分、次いで同温度で0.2mmHgの真空条件で60分間溶融反応させた。反応後得られたポリマーは還元粘度1.23、融点47.5℃であった。

THIS PAGE BLANK (USPTO)